

## PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 04-031463  
(43)Date of publication of application : 03.02.1992

---

(51)Int.Cl. C08L101/00  
C08L101/00  
H01B 1/20  
H05K 1/09  
// H05K 3/10  
H05K 3/24

---

(21)Application number : 02-134088 (71)Applicant : ASAHI CHEM IND CO LTD  
(22)Date of filing : 25.05.1990 (72)Inventor : HAYASHI YOSHIO

---

**(54) ELECTRICAL CIRCUIT MATERIAL**

**(57)Abstract:**

**PURPOSE:** To obtain the title material in which metallic particles are uniformly dispersed in a high concentration and which can give a high-elaboration high-reliability circuit board which excels in conductivity characteristics, etc., even when the content of the metallic particles is small, by selecting the title material in which specified metallic particles are dispersed in an organic binder.

**CONSTITUTION:** The title material wherein fine metallic particles obtained by reacting an organic metal salt (e.g. silver trifluoroacetate) with a reducing agent for said organic metal salt [e.g. 2,2-methylenebis(4-ethyl-6-t-butylphenol)] in the presence of an organic binder (e.g. polyvinyl butyral) are dispersed in said organic binder is selected.

---

**LEGAL STATUS**

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

Copyright (C): 1998,2003 Japan Patent Office

BEST AVAILABLE COPY

## ⑪ 公開特許公報 (A) 平4-31463

⑤Int.Cl.  
C 08 L 101/00  
H 01 B 1/20  
H 05 K 1/09  
// H 05 K 3/10  
3/24

識別記号 庁内整理番号  
KAF A 7167-4J  
KAR B 7167-4J  
A 7244-5G  
A 8727-4E  
C 6736-4E  
A 6736-4E

⑥公開 平成4年(1992)2月3日

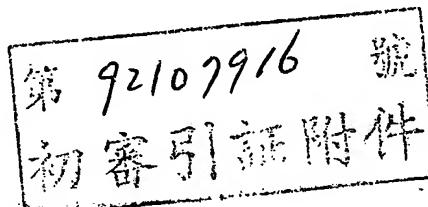
審査請求 未請求 請求項の数 3 (全4頁)

⑦発明の名称 電気回路材料

⑧特 願 平2-134088

⑨出 願 平2(1990)5月25日

⑩発明者 林 善夫 静岡県富士市鮫島2番地の1 旭化成工業株式会社内  
⑪出願人 旭化成工業株式会社 大阪府大阪市北区堂島浜1丁目2番6号



## 明細書

## 1. 発明の名称

電気回路材料

## 2. 特許請求の範囲

- (1) 有機バインダーの存在下で有機金属塩と該有機金属塩のための還元剤とを反応せしめて得られる金属微粒子が、該有機バインダー中に分散せしめられている電気回路材料
- (2) 請求項(1)の電気回路材料が、有機金属塩と還元剤との酸化還元反応において該有機金属塩より貴な金属触媒核の存在下で形成された金属微粒子と有機バインダーよりなる電気回路材料
- (3) 請求項(1)または(2)の電気回路材料が微細な電気回路を形成しているシート状の電気回路基板

## 3. 発明の詳細な説明

## (産業上の利用分野)

本発明は有機金属塩と還元剤との反応を有機バインダー中で行うことによって好適に金属微粒子がバインダー中に分散せしめられた電気回路材料に関する。この電気回路材料は金属微粒子の種類、

組成、分散状態などによって単に導通を確保する回路材料だけでなく、抵抗素子や発熱回路、磁気回路等の各種の機能を有する電気回路としても使用できるものである。

## (従来の技術)

電子産業の発展とともに各種の機能材料が要求され、特に種々の電気特性を有する複合材料が多数使用されている。たとえば多数の IC、LSI が搭載されている電子機器では各素子を組合せ、制御、統合するための電気回路パターンが多用されている。この各種電気回路は電子機器の小型軽量化に伴ってより高精度で高性能な材料が要求されている。

このためにはすでに種々の導電性塗料が印刷方式で使用されており、また銅箔をエッチングによりパターン化する方法や無電解メッキや、電気メッキによって回路基板を形成する方法が提案されている。しかしながら、従来の技術では高精度なパターンが必ずしも再現性よく大量に生産できず、より優れた高品位の材料が要求されている。

## 〔発明が解決しようとする課題〕

本発明は金属微粒子が高濃度かつ均一な分散状態で存在し、できるだけ少量の金属微粒子で良好な導電特性、電気特性を得て、高精細で信頼性の高い回路基板を作製しようとするものである。このためには金属微粒子の粒子サイズや形状、さらに金属微粒子が凝集した二次構造の形成をコントロールする必要がある。

## 〔課題を解決するための手段〕

本発明は既に本発明者らが見いだした新現象の発見に端を発し、有用な電気回路材料を発明するに至ったものである。この発明の基本概念となる材料については、例えば特開平2-74389号公報等に記載されている。

即ち、本発明は、電気回路材料として金属微粒子がバインダー中に好適に分散せしめられているように金属微粒子が還元反応によって形成される時にバインダーがすでに存在しているようにしたものである。しかもこの金属微粒子を得るための反応の触媒として還元される有機金属塩より貴な

金属を触媒核として含有せしめられる。

本発明は有機バインダーの存在下で有機金属塩と該有機金属塩のための還元剤とを反応せしめて得られる金属微粒子が、該有機バインダー中に分散せしめられている電気回路材料であり、特にこの複合材料が、有機金属塩と還元剤との酸化還元反応において該有機金属塩より貴な金属触媒核の存在下で形成された金属微粒子と有機バインダーよりなる電気回路材料に関するものである。

本発明において用いられる有機金属塩として、ニッケル、銅、銀、パラジウム、クロム、コバルト、鉛などの金属塩や、それらのキレート化合物などが用いられる。特に代表的な金属塩としてはベヘン酸、ステアリン酸、オレイン酸、酢酸などのカルボン酸の金属塩や、フタラジノン、ベンゾトリアゾールなどの含窒素化合物の金属塩、アセチルアセトン、エチレンジアミン四酢酸のキレート化合物、ジアゾスルホネートの金属塩、スルフィン酸の金属塩などを挙げることができる。特に有機バインダーに可溶な金属塩は、本発明に有用

BEST AVAILABLE COPY

であり、その例としてフッ素含有カルボン酸やフッ素含有キレート化合物の金属塩を挙げることができる。

本発明で用いられる還元剤は金属塩を還元するものであり、還元されやすい金属塩に対してはヒンダードフェノールなどの弱い還元剤で十分であるが、還元されにくい金属塩ではヒドラジン類やアスコルビン酸などの強い還元剤が選択される。

本発明において特に有機金属塩の金属種より貴な金属種の極微量を触媒核として含有せしめると、還元される金属微粒子を有機バインダー内の所望の位置に形成することができる。例えば有機金属塩と還元剤が有機バインダー中に含有され、これが薄膜状に引き延ばされている場合、この表面に有機金属塩の金属種より貴な金属種の極微量を触媒核として付着せしめて表面の反応を加速せしめると引き延ばされた材料の表面に還元された金属微粒子を集中的に形成することができる。このように本発明において有機金属塩の金属種より貴な金属種の極微量を触媒核として含有せしめること

は薄膜状の高性能の電気回路材料を提供するうえで極めて有効である。本発明において有機金属塩より貴な金属触媒核とは、この金属触媒核が存在することによって有機金属塩と還元剤との反応を促進するものをいう。例えば有機金属塩が有機銀塩の場合、これより貴な金属触媒核としては金、パラジウム、白金、ロジウム、水銀、タリウム、鉛などであり、また金属銀それ自体も金属触媒核となりうる。この金属触媒核は金属の硫化物、酸化物などの化合物でもよい。

この金属触媒核を形成せしめる方法としては、塩化パラジウム水溶液、塩化第一錫水溶液に順次浸漬してパラジウム核をつける無電解メッキ前処理法の応用や、蒸着法、スパッタ法などで微量の金属を付着せしめる方法、あるいは水素、硫化水素などの還元性ガスで処理する方法、活性光線、X線、ガンマ線などで前処理する方法など多種の方法の中から好適な方法が選択される。

また金属触媒核を形成せしめる方法として、本発明の有機金属塩より碑な金属、あるいは有機金

金属に対する還元剤によって少量の有機金属塩を予め還元せしめ、これによって形成された金属核を金属触媒核として用いることもできる。

本発明では、有機金属塩の感光性を利用したり、ハロゲン化銀のような感光性化合物を添加することによって電気回路材料のパターンを形成する方法が採用できる。これは有機金属塩と還元剤を有機バインダーとともに予め、塗布、乾燥したのち、触媒核を表面に付着したシートを準備し、マスクパターンを通して露光、加熱することによって電気回路版が得られるようにしたものである。露光部では材料内部に露光による触媒核が多数形成されるため材料内部で酸化還元反応が加速される。一方非露光部では表面に付着せしめられた触媒核によって金属微粒子が表面近傍に高濃度に存在することになる。ここで露光部と非露光部ではその電気的性質が異なっていることが今回はじめて判明した。例えば非露光部では金属微粒子が高濃度に存在し、一部凝集しているため導電性を有し一方露光部では金属微粒子が内部に疎に分散してい

るために非導電性となる。このような顕著な電気的性質の差は本発明においてはじめて見いだされたものであり、しかも高精細なパターンが得られることが判明した。また、このような導電性の差は電気メッキ等でさらに顕著にすることもできる。

本発明において導電性パターンを得るために有機金属塩としては、ニッケル、銅、銀、パラジウムなどが一般的であり、磁気特性をパターン化するためにはコバルト、あるいはコバルト・白金系などの金属塩が用いられる。また発熱体を回路化する材料としてはタンクステン、あるいはニッケル、・クロムなどが用いられる。

本発明においては通常このようにして露光によるパターン化を行なうが、通常の紫外光、可視光のほかに各種レーザー光によるスキャンニングや電子線照射、X線照射などを行なうこともできる。

なお、高精細化という目的とは合致しないが、簡便かつ安価なプロセスとして、予め本発明の有機金属塩と還元剤の反応を適当なバインダー可溶性溶媒中で反応せしめて、金属微粒子がバインダ

ー中に形成せしめられた塗布液を準備し、グラビアコーラー、スクリーン印刷機等でパターンを印刷してもよい。この金属微粒子は室温で反応せしめてもよいし、また反応が遅い場合には60~150度程度に加熱してもよい。なおこの印刷手法によるパターンニングは本発明の有機金属塩と還元剤との反応が開始する前の溶液にも適用することができる。

本発明で用いられる有機バインダーとしては溶媒可溶性のものであれば特に限定されないが、疎水性バインダーが好ましく、例えばポリスチレン、ポリメチルメタクリレート、ポリビニルブチラール、線状ポリエステル樹脂、線状ポリウレタン樹脂等から選択することができる。本発明の金属微粒子と有機バインダーとの比率は重量比で100対1から1対10の範囲にあることが好ましい。特に電気回路材料として好適な性能を発揮するために金属微粒子の含有量はできるだけ多いほうが好ましいが、逆にあまり多すぎると平滑なシート状にコーティングすることが難しくなる。

金属微粒子の大きさは金属塩の種類、加熱温度、還元剤の種類、溶媒の有無、有機金属塩より貴な金属触媒核の有無などによって大きく影響され逆にこれらの条件をコントロールすることによって所望のサイズ、形状の金属微粒子を得ることができる。一般には金属微粒子のサイズは一次粒子として5nm~50μm程度にコントロールされ、二次の凝集構造が観察される。

本発明の電気回路材料はガラス、アルミナ、マイカなどの各種の無機材料基板の上や、ポリエスチルフィルム、ポリイミドフィルム、エポキシ基板などの有機高分子材料基板の上にパターンを形成して使用される。さらに、本発明の電気回路材料はポリエスチル、ポリアクリレート、ポリメタクリレート、ポリイミド、ポリウレタン、エポキシ樹脂などの各種樹脂で、塗布あるいはラミネートによって保護されていてもよい。

本発明の材料はシート状で使用される以外に、シートを熱プレス等で加工した形態で使用してもよく、また不織布等に含浸せしめてもよい。

なお、本発明の材料は電気回路材料として発明されたものであるが、感光性を利用したパターンニング技術を応用した各種製品や、装飾、印刷分野などへの応用も可能である。

以下に本発明をより詳細に説明するための実施例を記載するがこれは本発明を限定するものではない。

#### 実施例 1

下記の成分(1)からなる溶液を準備した。

##### 成分(1)

トリフルオロ酢酸銀	200 g
ポリビニルブチラール	30 g
2,2-メチレンビス(4-エチル-6-t-ブチルフェノール)	50 g
2-ブタノン	1000 g
トルエン	200 g

この溶液は、約一時間攪拌して均一化し、平均口径約 0.3 μm のフィルターを通して未溶解物やゴミを除去した後、80 μm の厚さのポリエチレンテレフタレートフィルム上に乾燥後の塗布厚が13

μm になるように均一に塗布し乾燥した。

このフィルムを下記水溶液(1)および(2)を入れた各々の処理槽に30秒間づつ通過せしめて再び乾燥した。

##### 水溶液(1)

塩化バラジウム	500 mg
濃 塩 酸	20 ml
蒸 留 水	1000 ml

##### 水溶液(2)

塩化第一錫	500 mg
濃 塩 酸	20 ml
蒸 留 水	1000 ml

なお、この工程までの操作は暗室中で行った。

次に得られたフィルムにマスクパターン(ポジタイプ)を密着せしめて、500 W超高圧水銀灯を1分間、30cmの距離から露光せしめた。さらにこのフィルムを150°Cで3分間加熱すると未露光部に反射性の銀光沢パターンが形成され、一方露光部には黒化した銀金属分散層が感材層内部に形成された。この銀光沢パターン部は導電性を有し、

BEST AVAILABLE COPY

かつ黒化部は非導電性であることがテスターを用いた簡単なテストによって確認できた。

このテストは解像力テストパターンを用いて、20本/μm の細線の形成が可能であることが確認できた。

#### 実施例 2

実施例1で得られた銀金属パターンを電極として電気メッキ法によって導電性パターン上に約10 μm の銅金属層を形成した。このとき黒化銀部分は非導電性のままであり外観上も全く変化は認められなかった。このシートは約30 μm のポリエスチル製フィルムでラミネートされフレキシブル配線材料として使用可能であった。

#### 実施例 3

実施例1の成分(1)において銀金属塩の代わりにフェニルスルфон酸ニッケル、溶媒としてヘプタン、バインダーとしてポリイソブチレン、還元剤としてN-メチル-P-アミノフェノールサルフェートを成分(1)と同様の量比で用いた。

この溶液を実施例1と同様に塗布乾燥し、ついで水溶液(1)および(2)で処理し、パターン露光した後、さらに140°Cで5分間加熱処理すると導電性のパターンが得られる。この金属ニッケル系の材料は実施例1と同様に電気回路材料として有用であることが分かった。

特許出願人 旭化成工業株式会社